

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. Mai 2002 (30.05.2002)

PCT

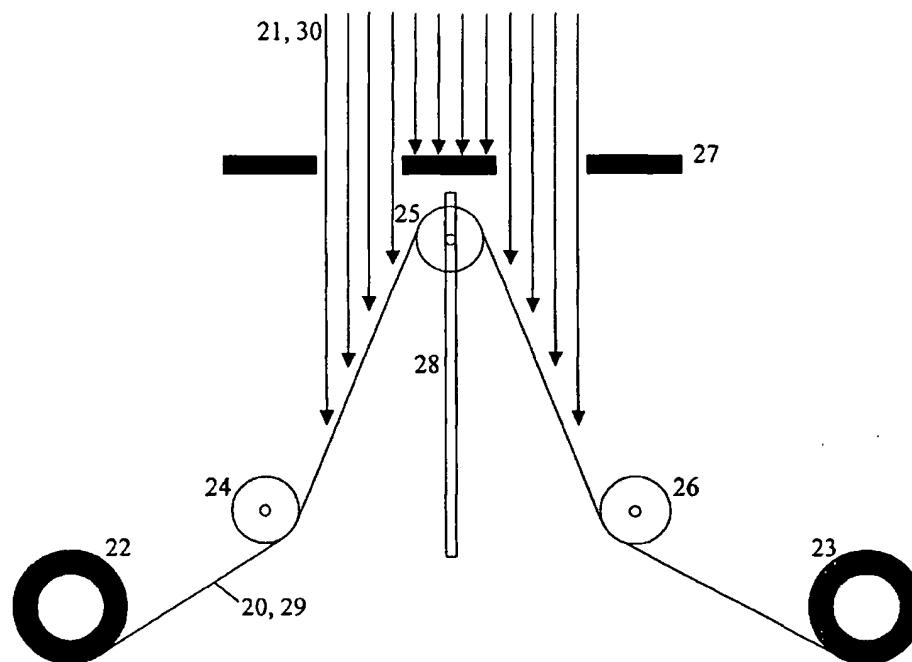
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/42514 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation: **C23C 14/02**, 18/22, H05K 3/00
- (74) Anwälte: **SCHUSTER, Gregor** usw.; Wiederholdstrasse 10, 70174 Stuttgart (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/04443
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
27. November 2001 (27.11.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 58 822.0 27. November 2000 (27.11.2000) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) Anmelder und  
(72) Erfinder: **DANZIGER, Manfred** [DE/DE]; Wallstrasse 23, 06484 Quedlinburg (DE). **KIRSCHSTEIN, Michael** [DE/DE]; Damaschkestrasse 16, 06484 Quedlinburg (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR TREATING CARRIER FILMS BY MEANS OF HEAVY ION IRRADIATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEARBEITUNG VON TRÄGERFOLIEN DURCH BESTRAHLEN MIT SCHWERIONEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for treating a carrier film consisting of a polymer. Latent ion tracks are produced by irradiating the carrier film with heavy ions and are etched to form recesses. The irradiation and etching processes are co-ordinated with each other in such a way as to ensure the necessary adherence of a passive or functional layer to be applied to said film.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/42514 A1



OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

---

**(57) Zusammenfassung:** Verfahren zur Bearbeitung einer aus einem Polymer bestehenden Trägerfolie, bei dem durch Bestrahlen der Trägerfolie mit Schwerionen latente Ionenspuren erzeugt werden, die zu Ausnehmungen aufgeätzt werden. Die Bestrahlung und die Ätzung werden so aufeinander abgestimmt, dass die erforderliche Haftfestigkeit einer darauf aufzubringenden passiven oder funktionellen Schicht gewährleistet ist.

Verfahren zur Bearbeitung von Trägerfolien durch Bestrahlen mit  
Schwerionen

Stand der Technik:

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Bearbeitung einer Trägerfolie aus Kunststoff oder Polymer bzw. einer Folie als Träger einer Funktionsschicht nach der Gattung des Hauptanspruches bzw. des Nebenanspruchs 20.

Bei einem bekannten gattungsgemäßen Verfahren (DE 42 10 486 C1 und EP 0 563 605 A1) erfolgt die Bestrahlung von Festkörpern, vorzugsweise von Polymerfolien, mit hochenergetischen Schwerionen mit nachfolgender Ätzung der Ionenspuren, um dadurch durchgehende zylindrische Mikroporen zum Zwecke der Herstellung von Filtern für die Ultrafiltration (Porendurchmesser bis 50 nm) und die Mikrofiltration (Porengrößen zwischen 0,05 und 2  $\mu\text{m}$ ) zu erhalten. Derartige Filter mit durchgehenden Mikroporen werden als Ionenspurmembranen bezeichnet.

Dieses Verfahren ermöglicht auch die Erzeugung weiterer Porenformen entlang von Ionenspuren in dielektrischen Festkörpern, vorzugsweise Polyimiden, indem die experimentelle Erkenntnis genutzt wird, daß das Verhältnis von Spurätzrate  $v_T$  (Ätzgeschwindigkeit in Richtung der Ionenspur) und Materialätzrate  $v_B$  (Ätzgeschwindigkeit des ungestörten Materials), die sogenannte Selektivität, während der Ätzung eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert des Ätzmittels aufweist. Es können kegelige und zylindrische Poren sowie Kombinationen beider Geometrien erzeugt werden, wobei bei dieser Anwendung für die Filterherstellung eine sehr wesentliche, geringe Schwankungsbreite der Porendurchmesser erreicht wird. Dieses bekannte Verfahren beschränkt sich auf die Anwendung bei der Erzeugung durchgehender Poren. Die Änderung der Spurätzrate erfolgt durch Änderung des pH-Werts des Ätzmediums, wobei die Porenformen sich auf Kegel, Zylinder und deren Kombination beschränken, und wobei ein zylindrischer Kanal an der Oberfläche der Folie konisch erweitert wird. Kompliziertere Porenformen sind nicht realisierbar.

Die Erfindung und ihre Vorteile:

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Bearbeitung von Trägerfolien mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs bzw. die erfindungsgemäße Trägerfolie mit den kennzeichnenden Merkmalen des Nebenanspruchs 20, weisen demgegenüber die Vorteile auf, daß durch die Verwendung von Trägerfolien aus Kunststoff oder Polymer für Schichten aus metallischem, halbleitendem oder nichtmetallischem Material neue Anwendungsfelder insb. auf dem Gebiet der Leiterplattentechnologie geschaffen werden, und hierbei ein schnelles und materialsparendes Verfahren zur Erzeugung der für die Beschichtung erforderlichen Oberflächenrauigkeit der Trägerfolie zur Verfügung gestellt wird.

Es ist zwar ein Verfahren an sich bekannt (DE 196 50 881 C2 und DE 33 37 049 A1), das die Erzeugung durchgehender Poren (Mikrolöcher) senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung) von Kunststoff-Folien und deren Füllung mit metallischen Fäden ermöglicht, wodurch eine anisotrope elektrische Leitfähigkeit der Folie (elektrisch leitfähig in z-Richtung, d. h. senkrecht zur Oberfläche, aber isolierend in x-y-Richtung, d. h. parallel zur Oberfläche) erzielt wird. Dieses bekannte Verfahren zur Füllung von Mikrolöchern mit metallischem Material durch stromführende galvanische Abscheidung ist aber nur bei Mikrokäna len (Poren) anwendbar, die die Folie vollständig durchdringen und ist nicht einsetzbar bei Ausnehmungen, die als Sacklöcher ausgebildet sind, also sackgassenartig in der Folie enden.

Besonders deutlich wird der Vorteil der Erfindung erkennbar bei einem Vergleich mit einem anderen bekannten Verfahren zur Verbindung einer Funktionsschicht mit einer Trägerschicht, dem Beschichten von Substraten im Additivverfahren. Bei diesem Verfahren wird auf ein mit Pd-Keimen gefülltes Basismaterial ein Haftvermittler (Akrylkleber mit Epoxidharzzusatz) und darauf eine Galvanoresistmaske (ein durch organische Lösungsmittel entwickelbarer Trockenfilm), die die gewünschte Leiterzugstruktur vorgibt, aufgebracht. In den von der Maske nicht abgedeckten Bereichen erfolgt die durch die Pd-Keime katalysierte stromlose Kupferabscheidung ( $35\text{ }\mu\text{m}$  in 20 h), wobei eine Haftfestigkeit von 1,8 bis 2,4 N/mm erreicht wird. Die Verwendung des Haftvermittlers erhöht die Zahl der Verfahrensschritte und verkompliziert den technologischen Prozeß. Daher wurde als weiteres Verfahren das sogenannte Volladditivverfahren entwickelt, das eine mechanische Verankerung der Kupferschicht auf der Substratoberfläche ohne Verwendung eines Haftvermittlers ermöglicht. Das Verfahren geht von standardmäßigen, einseitig mit einer ca.  $35\text{ }\mu\text{m}$  dicken Kupferkaschierung laminierten Leiterplattensubstraten aus, die aus glasfaserverstärktem Epoxidharz bestehen. Diese Kupferschicht wird zunächst durch Ätzen vollständig entfernt. Dadurch wird auf der Außenseite des Laminats die mikrorauhe Oberfläche auf dem Harz freigelegt, die durch die Rauheit der Treatmentseite der Kupferkaschierung beim Verpressen des Laminats erzeugt wurde, so daß bei der nachfolgenden Verkupferung eine ausreichende Haftung des Metalls auf dem Basismaterial erreicht wird. Die Leiterbahnstrukturen werden auch hier durch Aufbringen eines Galvanoresists erzeugt, wobei  $40\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$  dicke Kupferbahnen auf den nicht vom Resist abgedeckten Flächen aufwachsen. Dieses bekannte Verfahren hat den Nachteil, daß

ein teures Ausgangsmaterial, nämlich das vollständig mit Kupfer laminierte Substrat, sehr uneffektiv genutzt wird. Die aufgebrachte Kupferschicht wird hierbei vollständig entfernt, um die beim Laminieren entstandene mikrorauhe Oberfläche des Substrats zum nachfolgenden Aufbringen einer neuen Cu-Bedeckung mit der erforderlichen Haftfestigkeit ausnutzen zu können. Ein unbehandeltes Substrat weist eine so glatte Oberfläche auf, daß die notwendige Haftfestigkeit nicht gewährleistet wäre.

Nach einer vorteilhaften, das Verfahren betreffenden Ausgestaltung der Erfindung wird die Form und Tiefe der Ausnehmungen durch die Bestrahlungs- und Ätzbedingungen bestimmt.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung durchdringen die Ausnehmungen die Folie nicht.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist die Funktionsschicht passiv oder funktionell.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird die Verankerung der Funktionsschicht durch Eingreifen von Materialteilen der Funktionsschicht in die Ausnehmungen der Folie erzielt.

Nach einer diesbezüglichen vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird die Haftfestigkeit der aufgebrachten Schicht erhöht, indem die Ausnehmungen in der Trägerfolie hintergreifbar ausgebildet sind.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird zur Erhöhung der Haftfestigkeit zwischen Schicht und Trägerfolie ein Haftvermittler vorgesehen, wodurch sich eine für viele Zwecke geeignete, besonders große Haftfestigkeit der Schicht ergibt.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird die Spurätzrate entlang der Ionenspur eingestellt, indem die örtliche Verteilung der in die Folie eingebrachten Energie durch Wahl der Eintrittsenergie der Schwerionen, bezogen auf den Bragg-Peak, bestimmt wird.

Nach einer diesbezüglichen vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird die Selektivität, definiert als das Verhältnis zwischen Spurätzrate und Materialätzrate, und damit die Form der Ausnehmungen durch die Ätzbedingungen, d.h. durch die Zusammensetzung des Ätzmittels, durch die Konzentration der einzelnen Komponenten des Ätzmittels, durch die Ätzzeit, durch den pH-Wert des Ätzmittels und durch die Temperatur beim Ätzvorgang bestimmt.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden die Ätzbedingungen während des Ätzprozesses geändert, hierdurch wird zum einen die Möglichkeit geschaffen, die Ätzbedingungen dem Material der Trägerfolie anzupassen, und zum anderen ergeben sich hierdurch weitere Möglichkeiten, die Form der Ausnehmungen zu gestalten.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden nach dem Bestrahlen und vor dem Ätzen der Trägerfolie Maßnahmen zur Sensibilisierung der Ionenspuren unter Verwendung von UV-Licht, von



Sauerstoff oder von Dimethylformamid (DMF) ergriffen, wodurch insb. das Verhältnis der Spurätzrate zur Materialätzrate, d. h. die Ätzwirkung im Bereich der Ionenspur, erhöht wird.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann durch eine Variation der sich ergebenden Selektivität, d. h. aus dem Verhältnis von Spurätzrate zu Materialätzrate, die Form der Ausnehmungen zwischen den Grenzfällen eines stumpfen Ätzkegels und eines die Trägerfolie in der gesamten Dicke durchziehenden Zylinders variiert werden.

Nach einer diesbezüglichen vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung sind in Richtung des Inneren der Trägerfolie flaschenförmig erweiterte Ausnehmungen herstellbar.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird der Ionenbeschuß mehrmals, mit verschiedener Energie, verschiedenen Ionen und/oder verschiedenen Einschüßeinrichtungen durchgeführt, dadurch wird nahezu jedes Oberflächen-Tiefen-Relief erzeugbar. Der Begriff Oberflächen-Tiefen-Relief bedeutet, daß die Formierung der Oberfläche einschließlich des Volumens bis zu einer vorgegebenen Tiefe dazu führt, daß im formierten Bereich die Unterschiede zwischen Oberfläche und Volumen bis zu einem gewissen Grade verwischt werden. Die entstehende Struktur erinnert an eine fraktale Struktur, die durch eine fraktale Dimension  $D$  mit  $2 < D < 3$  gekennzeichnet ist, wobei  $D$  von der Oberfläche her anwächst und im Volumen bei Erreichen des nicht durch die Formierung beeinflussten Bereiches den Wert 3 erreicht.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung sind der an der Oberfläche der Trägerfolie gemessene Durchmesser der Ausnehmungen zwischen 20 nm und mehreren Mikrometern und die durch den Ionenstrom bestimmte Flächendichte der Poren zwischen  $10^5$  und  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup> variierbar. Hierdurch ergeben sich sehr viele Gestaltungsmöglichkeiten für das Oberflächen-Tiefen-Relief der Trägerfolie.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden Ausnehmungen unterschiedlicher Größe, Form, Orientierung und/oder Flächendichte in der Trägerfolie derart überlagert, dass sich ein Oberflächen-Tiefen-Relief ergibt, das die erforderliche Haftfestigkeit und Funktionalität der auf die Trägerfolie aufzubringenden Schicht gewährleistet.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung können die Bedingungen des Bestrahlsens und Ätzens der Trägerfolie so gewählt werden, dass sich auf der Trägerfolie ein Oberflächen-Tiefen-Relief zwischen den Grenzfällen einer nahezu ungestörten Oberfläche mit einer geringen Dichte an Ausnehmungen und einer stark zerklüfteten Oberfläche mit einer großen Dichte sich überlagernder, unterschiedlicher Ausnehmungen ergibt, wodurch sich die bearbeitete Trägerfolie für sehr viele verschiedene Anwendungszwecke anpassen lässt.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden in der Trägerfolie mit stark zerklüfteter Oberflächenstruktur zur

Verbesserung ihrer mechanischen Stabilität kegelförmige Ausnehmungen mit einem großen (stumpfen) Öffnungswinkel erzeugt.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird die bearbeitete Trägerfolie anschließend mit dem physical vapour deposition (PVD) Verfahren, insbesondere Plasma- oder Sputterverfahren, chemical vapour deposition (CVD) Verfahren, stromloser und/oder galvanischer Abscheidung beschichtet.

Nach einer zusätzlichen die Trägerfolie nach Nebenanspruch 20 betreffenden Ausgestaltung der Erfindung ist die auf die Trägerfolie aufgebrachte Funktionsschicht metallisch.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung ist die auf die Trägerfolie aufgebrachte Funktionsschicht nichtmetallisch.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung ist die auf die Trägerfolie aufgebrachte Funktionsschicht leitend.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung ist die auf die Trägerfolie aufgebrachte Funktionsschicht halbleitend.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung ist die auf die Trägerfolie aufgebrachte Funktionsschicht nichtleitend.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung besteht die Trägerfolie aus Polymeren. Diese Materialien haben sich als sehr gut

geeignet zur Verwendung als Trägerfolien für passive oder funktionelle Schichten erwiesen.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung besteht die Trägerfolie aus Polyethylenterephthalat (PETP).

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung besteht die Trägerfolie aus Polyimid.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung besteht die Trägerfolie aus Polycarbonat.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung besteht die Trägerfolie aus Polypropylen.

Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind der nachfolgenden Beschreibung, den Zeichnungen und den Ansprüchen entnehmbar.

#### Zeichnungen:

Der Stand der Technik und einige Ausführungsbeispiele der Erfindung sind anhand der Zeichnungen im Folgenden näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 den qualitativen Verlauf der Energieübertragung je Längeneinheit auf eine Trägerfolie

- Fig. 2 die Energieübertragung als Funktion der Ionenenergie,  
Fig. 3 in der Trägerfolie erzeugbare Profile von Ausnehmungen,  
Fig. 4 durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugbare  
Oberflächen-Tiefen-Reliefs und  
Fig. 5 eine Anordnung zur Ausführung des erfindungsgemäßen  
Verfahrens.

#### Beschreibung der Ausführungsbeispiele:

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Ionenspurfolien hergestellt, die durch eine Formierung ihrer Oberfläche und, falls erforderlich, ihres Volumens bis zu einer beliebigen vorgegebenen Tiefe optimal an die aufzubringende Schicht angepaßt werden. Die Formierung führt zur Herausbildung eines speziellen Oberflächen-Tiefen-Reliefs, das elektronenmikroskopisch sichtbar ist. Der Begriff Ionenspurfolie bezeichnet eine Polymerfolie, die einer Bestrahlung mit hochenergetischen schweren Ionen unterzogen wird, wobei durch die Deponierung der kinetischen Energie der Ionen in der Umgebung der Ionentrajektorien latente Ionenspuren erzeugt werden, die bei Einwirkung eines Ätzmittels zu Ausnehmungen erweitert werden. Dabei sind sowohl Ionenspuren möglich, die die Folie vollständig durchdringen und zu durchgehenden Mikrokanälen (wie sie für Ionenspurmembranen typisch sind) aufgeätzt werden können, als auch solche, die in der Folie enden und zu sogenannten Sacklöchern aufgeätzt werden können, wodurch eine Ionensacklochfolie entsteht. Die Menge ...der

Ionenspurfolien umfaßt Ionenspurmembranen, Ionensacklochfolien sowie Kombinationen aus beiden.

Zur Formierung der Oberfläche und des Volumens bis zu einer vorgegebenen Tiefe, gekennzeichnet durch ein beim Aufätzen der Ionenspuren zu Ausnehmungen erzeugtes Relief, werden die Bestrahlungsbedingungen und die Ätzbedingungen den Anforderungen gemäß eingestellt und zusätzliche Möglichkeiten wie Sensibilisierung, Temperung und Alterung durch UV-Bestrahlung geschaffen. Wesentlich ist, daß erst durch die kombinierte Ausnutzung dieser Faktoren die hohe Flexibilität bei der Formierung erreicht wird, die erforderlich ist, um für jedes Basismaterial (z. B. Polyethylenterephthalat (PETP), Polyimid, Polycarbonat, Polypropylen usw.) und jede Art von Beschichtung und deren Funktion ein optimales Oberflächen-Tiefen-Relief erzeugen zu können.

Die zur Erzeugung dieser Struktur genutzten Bestrahlungsbedingungen umfassen:

- (i) die Art der Schwerionen, gekennzeichnet durch Massenzahl und Kernladungszahl,
- (ii) die Anfangsenergie der Schwerionen (Energie bei Eintritt in die Folie),
- (iii) den Einfallswinkel der Schwerionen bezogen auf die Oberflächennormale der Folie und
- (iv) die Flußdichte der Ionen, d. h. die Zahl der auf die Flächeneinheit auftreffenden Ionen.

Um das Zusammenwirken der Faktoren (i) und (ii) verständlich zu machen, werden nachfolgend die physikalischen Grundlagen der Wechselwirkung hochenergetischer Schwerionen mit Festkörpern, insbesondere der Zusammenhang zwischen der Energie eines Schwerions und dem Energieübertrag je Längeneinheit,  $dE/dx$ , auf den Festkörper entlang der Ionenspur und der daraus resultierenden Reichweite der Ionen im Festkörper (hier in einer Polymerfolie) beschrieben und anhand eines Beispiels erläutert. Die Wirkung der Faktoren (iii) und (iv) ist dagegen offensichtlich, so daß sie erst bei der weiter unten folgenden Beschreibung der Ätzbedingungen wieder aufgegriffen werden.

Hochenergetische Ionen werden beim Durchgang durch einen Festkörper infolge verschiedener Wechselwirkungsprozesse abgebremst, wobei sich ihre kinetische Energie quasikontinuierlich verringert, bis sie den Festkörper verlassen oder vollständig zum Stillstand gelangen und als Fremdatom im Festkörper verbleiben. Die kinetische Energie wird dabei im Festkörper deponiert. Die wesentlichen Wechselwirkungsprozesse sind inelastische Stöße mit Elektronen der Atome des Festkörpers. Erst bei sehr niedrigen Ionenenergien dominieren inelastische Stöße mit den Atomkernen selbst. Durch die beim Stoßprozeß aufgenommene Energie werden die Elektronen in höhere Energieniveaus gehoben oder in das energetische Kontinuum gebracht, also vollständig vom Atom getrennt. Dadurch wird entlang der Ionentrajektorie ein Bereich mit einer radialen Ausdehnung bis zu 10 nm chemisch aktiviert, indem die dort lokalisierten Atome angeregt oder ionisiert, chemische Bindungen aufgebrochen und freie Radikale erzeugt werden. Die bei der Wechselwirkung entstehenden hochenergetischen

freien Elektronen rufen sekundäre Ionisationsprozesse im Bereich bis zu 1  $\mu\text{m}$  Abstand von der Trajektorie hervor, jedoch ist die hier deponierte Energiedichte so gering, daß diese Prozesse vernachlässigt werden können. Der infolge des Ionendurchgangs strukturell veränderte Bereich wird als latente Ionenspur bezeichnet, wobei der innere, hochangeregte und chemisch aktivierte Bereich Spurkern heißt.

Der in Fig. 1 dargestellte qualitative Verlauf des Energieübertrags je Längeneinheit  $\log(dE/dx)$  vom Ion auf das Targetmaterial als Funktion der Ionenenergie je Nukleon  $E/M$  ist durch ein Maximum bei ca. 1 MeV/Nukleon, den sogenannten Bragg-Peak 1, hervorgerufen durch die Wechselwirkung des Ions mit den Elektronen des Festkörpers, und ein zweites Maximum 2 bei ca.

$10^{-3}$  MeV/Nukleon, hervorgerufen durch die Wechselwirkung des Ions mit den Atomkernen des Festkörpers („nuclear stopping“), gekennzeichnet. Der durch das „nuclear stopping“ bewirkte Energieübertrag, der in Fig. 1 aufgrund des logarithmischen Maßstabs überbetont wird, ist gegenüber dem Beitrag der elektronischen Wechselwirkung vernachlässigbar.

Der genaue quantitative Verlauf dieser Funktion wird durch die Art des jeweiligen Ions, gekennzeichnet durch Massenzahl, Kernladungszahl und effektive Ladung, sowie durch die Art des Festkörpers, hier durch die Dichte und Molekülmasse des Polymers, bestimmt. Er wird experimentell ermittelt, kann aber auch, ebenso wie die sich durch Integration von  $dE/dx$  bei bekannter Anfangsenergie des Ions ergebende Reichweite  $R$  des Ions im Festkörper, mit Computerprogrammen



hinreichend genau berechnet werden, wobei der relative Fehler  $|\Delta R/R|$  unter 10% liegt.

Fig. 2 zeigt den durch die elektronische Wechselwirkung vermittelten Energieübertrag  $dE/dx$  als Funktion der Ionenenergie  $E/M$  berechnet für die Ionen-Werkstoff-Kombination  $^{84}\text{Kr}^+$  (Krypton) in Polyimidfolie (Kapton). Der Energieübertrag  $dE/dx$  durchläuft den Bragg-Peak 1 hier bei einer Ionenenergie von etwa 2 MeV/Nukleon.

Die experimentell oder theoretisch ermittelte Abhängigkeit des Energieübertrags von der Ionenenergie je Nukleon  $dE/dx=f(E/M)$  läßt sich ausnutzen, um den Energieübertrag auf die Polymerfolie entlang der Ionenspur gezielt zu beeinflussen. Das ermöglicht, wie weiter unten beschrieben wird, bei der nachfolgenden Ätzung eine gezielte Einstellung der Spurätzrate  $v_T$  und der Gestalt der dabei entstehenden Porenformen.

Die Kenntnis des funktionellen Zusammenhangs  $dE/dx=f(E/M)$  für eine gewählte Ionen-Werkstoff-Kombination ermöglicht es zum Beispiel, in einer Folie entlang einer Ionenspur einen nahezu konstanten Energieübertrag zu realisieren. Dazu wird eine Eintrittsenergie der Ionen gewählt, die hinreichend weit oberhalb der Energie des Bragg-Peaks 1 liegt, so daß der Energieverlust der Ionen beim Durchgang durch die Folie klein gegenüber ihrer Eintrittsenergie ist, so daß  $E/M$  und damit auch  $dE/dx$  praktisch konstant bleiben. Durch Verwendung verschiedener Ionensorten kann  $dE/dx$  variiert werden.

Weiterhin ist es möglich, entlang einer Ionenspur einen variablen Energieübertrag zu realisieren. Dazu wird eine Eintrittsenergie der Ionen im Bereich des Bragg-Peaks 1 gewählt, wo der Energieübertrag  $dE/dx$  sehr hoch ist und gegenüber der Eintrittsenergie nicht mehr vernachlässigt werden kann. In diesem Bereich erfolgt eine sehr schnelle Abbremsung der Ionen, so daß sie auch bei relativ dünnen Folien innerhalb der Folie zur Ruhe kommen und dabei Ionenspuren erzeugen, die sackgassenartig in der Folie enden. Wird die Eintrittsenergie der Ionen z. B. etwas oberhalb des Bragg-Peaks 1 gewählt, nimmt bei der Abbremsung der Ionen in der Folie der Energieübertrag bei Annäherung an den Bragg-Peak zunächst zu, durchläuft ein Maximum und sinkt dann rasch auf Null ab, sodass die unter diesen Bedingungen in der Folie deponierte kinetische Energie eines Ions entlang seiner Ionenspur ungleichmäßig verteilt ist. In demjenigen Spurabschnitt, in dem die Ionenenergie den Bragg-Peak durchläuft, wird ein besonders hoher Energiebetrag deponiert. Die Polymerstruktur ist also hier besonders stark verändert und chemisch aktiviert.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Eigenschaften der latenten Ionenspuren, die durch die Bestrahlung der Polymerfolien mit hochenergetischen Schwerionen erzeugt wurden, in folgender Weise durch die Bestrahlungsbedingungen determiniert werden:

Die Art der Schwerionen, gekennzeichnet durch ihre Massenzahl, Kernladungszahl und effektive Ladung, bestimmt die funktionelle Abhängigkeit des Energieübertrags  $dE/dx$  von der Ionenenergie je Nukleon  $E/M$  für eine Polymerfolie einer vorgegebenen Dichte. Die Eintrittsenergie einer vorgegebenen Art von Schwerionen in eine Polymerfolie vorgegebener Dichte bestimmt die Reichweite der Ionen und

die laterale Verteilung der übertragenen Energie entlang der Ionenspür. Die Richtung der Ionenspuren wird durch die Einfallsrichtung der Schwerionen festgelegt, wobei beliebige Orientierungen möglich sind. Bezogen auf eine Ebene durch die Oberflächennormale der Folie lassen sich z. B. durch zwei aufeinanderfolgende Bestrahlungszyklen unter den Winkeln  $\alpha$  und  $-\alpha$  zwei Scharen von symmetrisch zur Oberflächennormale geneigten Ionenspuren erzeugen. Weiter besteht die Möglichkeit, Ionenspuren mit einer kontinuierlichen Winkelverteilung zwischen zwei Grenzwinkeln  $\alpha_{\min}$  und  $\alpha_{\max}$  zu erzeugen, indem die Folie z. B. über eine Rolle geführt und einem divergenten Ionenstrahl ausgesetzt wird. Die Flächendichte der Ionenspuren in der Polymerfolie wird durch den totalen Ionenfluß je Flächeneinheit festgelegt und kann über mehrere Größenordnungen variiert werden.

Die unbehandelten Ionenspuren werden als latente Ionenspuren bezeichnet, da sie ohne zusätzliche Maßnahmen mit elektronenmikroskopischen, diffraktometrischen und spektroskopischen Methoden nur schwer sichtbar zu machen sind. Sie sind gekennzeichnet durch Strukturveränderungen, die infolge der elektronischen Anregung (Wechselwirkung der Schwerionen mit den Elektronen des Targetmaterials) entstehen. In einem Bereich mit einer radialen Ausdehnung bis zu 10 nm entlang der Ionenspür, dem hochangeregten und chemisch aktivierten Spürkern, dominiert die Zerlegung der Makromoleküle des Polymers in kurze, reaktive Bruchstücke mit freien Radikalen, „dangling bonds“ usw. Daran anschließend wurde in mehreren Materialien ein Bereich mit einer durch Querverbindungen (Crosslinkings) zwischen benachbarten Makromolekülen stabilisierten Polymerstruktur beobachtet, der sich in Polymeris zu 30 nm Abstand

von der Ionenspur erstreckt. Mit weiter wachsendem Abstand zur Ionenspur nähert sich die Struktur derjenigen des unbestrahlten Materials an. Die durch die Ionenbestrahlung erzielte Aktivierung des Materials kann bei entsprechender Lagerung über einen beliebigen Zeitraum konserviert werden.

Bei Einwirkung eines Ätzmittels werden die latenten Ionenspuren im Vergleich zum ungestörten Material bevorzugt angegriffen und zu Ausnehmungen erweitert, deren Gestalt durch die Bedingungen der vorangegangenen Bestrahlung sowie durch die Ätzbedingungen bestimmt wird. Der Einfluß der Bestrahlungsbedingungen kommt zum Ausdruck in der funktionellen Abhängigkeit der Selektivität  $S$ , definiert als das Verhältnis zwischen der Spurätzrate  $\nu_T$  und der Materialätzrate  $\nu_B$ , vom Energieübertrag  $dE/dx$  auf das Targetmaterial entlang der Ionenspur. Während der Ätzung wird bei organischen Kunststoffen im Bereich des Spurkerns eine Ätzrate  $\nu_T$  erzielt, die diejenige des unbeeinflussten Materials  $\nu_B$  deutlich, in einigen Fällen um drei Größenordnungen, übersteigt, so daß Selektivitäten  $S > 1000$  möglich sind. Bleiben die Ätzbedingungen unverändert, so erweist sich  $S$  als annähernd proportional zu der je Längeneinheit im Spurkern deponierten Energie  $dE/dx$ , die durch die Bestrahlungsbedingungen eingestellt wird. Um die Abhängigkeit  $S = f(dE/dx)$  technologisch nutzen zu können, muß sie für die in Frage kommenden Ionen-Werkstoff-Kombinationen experimentell ermittelt werden. Die typische Form der Ausnehmungen, die bei der Ätzung der latenten Ionenspuren entsteht, ist ein Kegel, dessen halber Öffnungswinkel  $\alpha$  gegeben ist durch  $\alpha = \arctan(\nu_B/\nu_T) = \arctan(1/S)$ . Durch Einstellung der Selektivität kann

seine Form zwischen den Grenzfällen des stumpfen Ätzkegels (bei  $S < 1$ ) und des die Folie vollständig durchdringenden Zylinders (bei  $S \rightarrow \infty$ ) eingestellt werden, wobei der Grenzfall des Zylinders bei  $S=1000$  ( $\alpha=0,06^\circ$ ) als erreicht betrachtet werden kann. Die Möglichkeiten zur Variation von  $S$  sind nicht auf die Bestrahlungsbedingungen beschränkt, sondern erstrecken sich auch, wie unten erläutert wird, auf die Ätzbedingungen (z. B. die Art des Ätzmittels und dessen pH-Wert). Wesentlich für potentielle Anwendungen ist jedoch die durch die gezielte Einstellung der Bestrahlungsbedingungen gegebene Möglichkeit, entlang einer Spur den Energieübertrag  $dE/dx$  und damit die Selektivität  $S$  zu variieren. In dem besonders hoch aktivierten Bereich der Ionenspur, der entsteht, wenn ein Schwerion den Bragg-Peak durchläuft, wird eine höhere Ätzgeschwindigkeit erreicht als in den oberen und unteren Abschnitten der Spur. Dadurch sind besondere Geometrien der Ausnehmungen, zum Beispiel flaschenartig erweiterte Sacklöcher, realisierbar, insb. wenn das Schwerion den Bragg-Peak erst durchläuft, wenn es bereits ein Stück in die Folie eingedrungen ist.

Die gezielte Variation des Energieübertrags  $dE/dx$  ist jedoch nur eine der Möglichkeiten zur Einstellung der Selektivität  $S$ . Sehr wichtig sind auch die Ätzbedingungen (Art, pH-Wert, Temperatur und Konzentration des Ätzmittels). Ihre prinzipielle Wirkung ist bekannt. Konzentrations- und Temperaturerhöhungen führen zu einer Steigerung sowohl der Spurätzrate als auch der Materialätzrate, die jedoch i. allg. nicht proportional verlaufen, so daß auch eine Variation der Selektivität  $S$  erreicht wird.

Da für technologische Anwendungen die qualitative Kenntnis dieser Bedingungen nicht ausreicht, wurden sie für eine Reihe von Werkstoffen quantitativ ermittelt und in der Fachliteratur veröffentlicht bzw. patentiert. Zum Beispiel wird für den Werkstoff Polyimid in der oben zitierten Patentschrift DE 42 10 486 durch eine Steigerung des pH-Werts der Ätzlösung von 9 auf 12 eine Erniedrigung der Selektivität  $S$  von 10 auf 3 bewirkt, da im genannten Bereich die Materialätzrate  $v_B$  von 0,05  $\mu\text{m}/\text{h}$  auf 0,6  $\mu\text{m}/\text{h}$  (um den Faktor 12) anwächst, während sich die Spurätzrate  $v_T$  von 0,5  $\mu\text{m}/\text{h}$  auf 1,8  $\mu\text{m}/\text{h}$  (nur um den Faktor 3,6) erhöht. Die Selektivität kann also durch diese Maßnahmen sehr genau eingestellt werden, wobei allerdings nur ein begrenztes Intervall zugänglich ist. Erst durch die hier angegebene erfindungsgemäße Lösung, d. h. durch die kombinierte Einstellung der Bestrahlungs- und Ätzbedingungen sowie durch zusätzliche Maßnahmen zur Sensibilisierung der Oberfläche bei der Ätzung wird der für die Realisierung der erwünschten verschiedenartigen Ausnehmungsprofile und der für die Realisierung der daraus resultierenden Oberflächen-Tiefen-Reliefs erforderliche Variationsbereich der Selektivität erhalten.

Unter der Sensibilisierung ist eine zusätzliche Aktivierung des bereits hochangeregten und chemisch aktivierten Spurkernbereichs zu verstehen, wodurch eine wesentliche Erhöhung der Spurätzrate  $v_T$  erreicht wird. Das ist u. a. möglich durch die drei nachfolgend genannten Maßnahmen, die am effektivsten in Kombination eingesetzt werden:

- Bestrahlung mit UV-Licht,
- Einwirkung von Sauerstoff,

– Behandlung mit Dimethylformamid (DMF).

Die UV-Bestrahlung bewirkt eine Ionisierung der im Spurkern vorhandenen freien Radikale, wodurch aktive Zentren entstehen, die mit basischen Ätzmitteln (insbesondere NaOH) intensiv reagieren. In ähnlicher Weise wirkt Sauerstoff, bei dessen Einwirkung im Spurkern durch Oxidation Molekülgruppen entstehen, die ebenfalls bevorzugt mit NaOH reagieren. Die Flüssigsensibilisierung durch DMF ist besonders für Polyesterfolien geeignet.

Diese Maßnahmen bewirken eine deutliche Erhöhung der Spurätzrate  $\nu_T$ , während das ungestörte Material kaum beeinflusst wird, so daß die Materialätzrate  $\nu_B$  praktisch unverändert bleibt. Dadurch wird eine Steigerung der Selektivität  $S$  auf Werte  $>100$  erzielt, die die Herstellung zylindrischer Ausnehmungen erst ermöglicht.

Schematische Darstellungen möglicher Ausnehmungsprofile sind in Fig. 3 dargestellt. In der oberen Reihe sind Profile gezeigt, die entstehen, wenn mit einer vorgegebenen, entlang der Ionenspur konstanten, Selektivität geätzt wird. Bei einer Selektivität  $S < 1$  erhält man stumpfen Ätzkegel 3. Bei  $S = 1$  ergibt sich ein Ätzkegel 4 mit einem Öffnungswinkel von  $90^\circ$ . Wird die Folie beidseitig geätzt, so entstehen zwei Kegel, die nach einer bestimmten Ätzzeit zu einem Doppelkegel 5 zusammenwachsen. Bei  $S > 1$  resultiert ein spitzer Ätzkegel 6. Bei beidseitiger Ätzung ist auch hier ein Doppelkegel 7 möglich. Wird durch zusätzliche Sensibilisierung die Selektivität auf einer Folienseite erhöht (im hier gewählten Beispiel auf der Folienrückseite), so ergibt sich ein durchgehender Kanal 8 mit einseitiger kegelförmiger Erweiterung. Bei

einer sehr hohen Selektivität von  $S \rightarrow \infty$ , dies kann bei  $S=1000$  und einem Öffnungswinkel  $\alpha \approx 0,06^\circ$  als erreicht betrachtet werden, ergibt sich ein nahezu zylinderförmiger Kanal 9. Wird die Ionenenergie so eingestellt, daß das Schwerion die Folie nicht durchdringt, sondern in einer bestimmten Tiefe zur Ruhe kommt, und wird der nachfolgende Ätzprozeß durch eine zusätzliche Sensibilisierung unterstützt, so resultiert ein zylinderförmiges Sackloch 10.

Die Ausnehmungsprofile können modifiziert werden, indem die Bestrahlungsbedingungen und die Ätzbedingungen erfindungsgemäß gezielt eingestellt und aufeinander abgestimmt werden. Dadurch ist es insbesondere möglich, die Ausnehmungen mit flaschenförmiger Erweiterung 11-19 zu erzeugen.

Fig. 3 stellt lediglich die Grundformen der in einer Ionenspurfolie realisierbaren Ausnehmungsprofile dar. Die Größe und der Neigungswinkel der Ausnehmungen bezüglich der Oberflächennormalen der Folie werden durch die Ätzzeit und den Einfallswinkel der Schwerionen in der jeweils erforderlichen Weise eingestellt.

Zu beachten ist außerdem, daß die in den schematischen Darstellungen der Fig. 3 enthaltenen scharfen Kanten und Spitzen in der Realität während des Ätzprozesses mehr oder weniger stark abgerundet werden.

Das gewünschte Oberflächen-Tiefen-Relief entsteht durch die mehr oder weniger ausgeprägte Überlagerung der Ausnehmungen, die durch den Durchmesser der Ausnehmungen (resultierend aus Ätzzeit und Ätzgeschwindigkeit), das Ausnehmungsprofil (resultierend aus der



Selektivität), die Verteilung der Neigungswinkel der Ausnehmungen (resultierend aus dem Einfallswinkel der Schwerionen) und die Dichte der Ausnehmungen (resultierend aus der Flächendichte der Ionenspuren) festgelegt werden.

Einige grundlegende Formen der Oberflächen-Tiefen-Reliefs, die (unter Berücksichtigung der statistischen Verteilung der Einschüsse) reproduzierbar hergestellt werden können, zeigen die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Fig. 4.

In Fig. 4a ist eine moderat formierte Oberfläche dargestellt. Flächendichte und Durchmesser der Ausnehmungen wurden so eingestellt, daß isolierte Ausnehmungen dominieren. Infolge der senkrechten Bestrahlung ist der Ausnehmungsquerschnitt kreisförmig. Die Ausnehmungen können sowohl zylindrisch als auch konisch sein oder auch im Inneren der Folie verborgene Erweiterungen aufweisen.

Fig. 4b zeigt eine durch Erhöhung der Flächendichte und/oder des Durchmessers der Ausnehmungen stärker formierte Oberfläche, erhalten durch senkrechte Bestrahlung. Häufig treten Überlagerungen zweier oder mehrerer Ausnehmungen auf. Auch hier können die Ausnehmungen zylindrisch oder konisch sein und verborgene Strukturen aufweisen. Bei zylindrischen Ausnehmungen ist der maximale Anteil der veränderten Oberfläche durch die Stabilität der Folie begrenzt.

Fig. 4c zeigt die Oberfläche einer stark formierten Folie, die unter verschiedenen Winkeln bestrahlt wurde.

Fig. 4d zeigt eine sehr stark formierte Folie mit einer zerklüfteten Oberfläche, bei der in jedem Fall auch das Tiefenrelief zu berücksichtigen ist. Um die mechanische Stabilität der Folie zu erhalten, müssen konische Ausnehmungen mit stumpfem Öffnungswinkel realisiert werden, indem mit kleiner Selektivität gearbeitet wird.

In Fig. 4e wird die Bruchfläche einer Folie gezeigt, die ein typisches Tiefenrelief aufweist, bei dem sich zwei Scharen zylindrischer Ausnehmungen mit unterschiedlichen Neigungswinkeln überlagern.

Nachdem die Ionenspurfolie in der für das Aufbringen der jeweils erwünschten metallischen, halbleitenden oder nichtmetallischen passiven oder funktionellen Schicht erforderlichen Art und Weise formiert worden ist, folgt der Prozeß der Schichtabscheidung, für den eine Vielzahl bekannter Verfahren zur Verfügung stehen, von denen die am häufigsten angewandten Verfahren im Folgenden beschrieben werden:

#### Vakuumbeschichtungstechnik

Techniken der Vakuumbeschichtung können verwendet werden, um formierte Reliefstrukturen der Ionenspurfolien vollständig zu füllen oder, z. B. im Falle funktioneller Schichten, die Abscheidung so durchzuführen, daß die erforderliche Funktionalität der aufzubringenden Schicht erreicht wird. Die Vakuumbeschichtung umfaßt verschiedene Verfahren, die sich in physical vapour deposition- (PYD) und chemical vapour deposition-Verfahren (CYD) einteilen lassen.

Alle Verfahren haben die gleiche prinzipielle Aufgabe zu lösen: Der Beschichtungsprozeß muß unter Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten, denen die genannten Verfahren unterliegen, realisiert werden. Dabei ist sicherzustellen, daß die Schichten mit der erforderlichen Haftfestigkeit und Funktionalität aufgebracht werden. Sind z. B. Ausnehmungen aufzufüllen, so ist zunächst zu prüfen, ob es das Ausnehmungsprofil und das Oberflächen-Tiefen-Relief zulassen, mit Hilfe der Vakuumbeschichtung die gesamte Oberfläche, d. h. auch abgeschattete Bereiche und in der Folie verborgene Hohlräume, zu erreichen.

Aufbringen metallisch leitender Schichten im Nanometerbereich (Startschichten) und nachfolgende Beschichtung durch galvanische Abscheidung

In vielen Fällen erweist es sich als günstig, eine leitende Startschicht auf das Oberflächen-Tiefen-Relief der Ionenspurfolien aufzubringen, welche eine mittlere Schichtdicke im Nanometerbereich besitzen muß, um dann mit galvanischer Abscheidung die eigentliche Beschichtung durchzuführen. Diese Schicht wird als Startschicht bezeichnet, weil sie bei der galvanischen Abscheidung sowohl als Elektrode als auch als diejenige Schicht dient, an der der galvanische Beschichtungsprozeß „startet“. Zur Erzeugung von Startschichten können verschiedene Verfahren genutzt werden, z. B.:

- Erzeugung der Startschicht durch Vakuumbeschichtungs-technologien,

- Erzeugung der Startschicht auf chemischem Wege, z. B. das Aufbringen leitfähiger Polymerschichten,
- Erzeugung der Startschicht auf mechanischem Wege, z. B. das Aufbringen von Silberleitlack mittels Siebdruck,
- Erzeugung der Startschicht durch Abscheidung aus kolloidalen Lösungen, z. B. die Abscheidung von leitfähigen Graphitschichten.

Da die Startschichten während des Galvanisierungsprozesses als Elektrode dienen, müssen sie eine ausreichend hohe Leitfähigkeit aufweisen, damit sich das für diese Art von Galvanisierung notwendige elektrische Feld aufbauen kann.

Die galvanische Abscheidung kann mit verschiedenen Elektrolyten durchgeführt werden, so daß es möglich ist, eine Reihe metallischer Elemente, wie z. B. Cu, Ni, Au, Ag und weitere, abzuscheiden. An der Folie, die als Katode geschaltet ist, indem an die metallische Startschicht ein negatives Potential angelegt wird, entladen sich die Kationen des Elektrolysebad und scheiden sich auf der Oberfläche und im Tiefenrelief (Ausnehmungen) ab.

Mit Hilfe der galvanischen Abscheidung gelingt es sehr gut, das Oberflächen-Tiefen-Relief von Ionenspurlinien abzuformen, aufzufüllen und kompakte metallische Schichten zu schaffen. Gleichzeitig gewährleistet es dieses Verfahren, die Schichten so aufzubringen, daß ihre gewünschte Funktionalität realisiert wird.

Einbringen von Keimen und nachfolgende stromlose Abscheidung

In und auf das Polymermaterial werden Keime ein- bzw. aufgebracht, die bei der nachfolgenden stromlosen Abscheidung als Katalysatoren wirken. Auch durch die stromlose Abscheidung gelingt es sehr gut, das Oberflächen-Tiefen-Relief von Ionenspurlinien abzuformen, aufzufüllen und kompakte Metalloberflächen zu schaffen. Das Tiefenrelief und die Größe der vorhandenen Poren muß dabei so ausgelegt sein, daß der während der stromlosen Abscheidung auftretende Kristallisationsprozeß stattfinden kann, d. h. die Öffnungen des Profils oder von Poren dürfen nicht kleiner sein als die Abmessungen der sich bildenden Mikrokristallite. Ist z. B. eine Kupferabscheidung erwünscht, so werden Palladiumkeime eingebracht, die entweder schon bei der Herstellung der Folie mit dem Ausgangsmaterial verpreßt und bei der Ätzung freigelegt (und dadurch aktiviert) werden oder erst nach der Ätzung durch chemische Abscheidung aus einer Lösung auf die schon formierte Oberfläche aufgebracht werden. An den katalytisch wirkenden Pd-Keimen kommt es unter Einwirkung von Formaldehyd zu einer Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zu metallischem Cu, das auf der Oberfläche der Keime aufwächst. Aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der Keime erhält man durch diesen Prozeß eine kompakte Kupferschicht mit sehr guter Homogenität.

Aufbringen metallischer und nichtmetallischer Schichten durch Drucktechniken

Zum Aufbringen nichtmetallischer, nichtleitender, aber in einigen Fällen auch leitender (z. B. Silberleidlack, Silberleitpaste) Beschichtungen werden vorzugsweise verschiedene Druckverfahren genutzt. Zu nennen sind der Siebdruck, der Tampondruck und der Offsetdruck, aber auch

Drucktechniken, die in der kommerziellen Bürotechnik Einzug gehalten haben, wie z. B. der Tintenstrahldruck und der Injektionsdruck. Auf diesem Wege lassen sich z. B. Lacke, Epoxidharze usw. aufbringen, die dann durch UV-Bestrahlung oder Temperung gehärtet werden. Insbesondere in der Phase, in der Lacke oder Epoxidharze noch nicht ausgehärtet sind, lassen sich durch anschließende Prozesse Funktionsschichten einbringen.

Für die Herstellung solcher Schichtkombinationen sind die Ionenspurfolien durch ihr genau abstimmbares Oberflächen-Tiefen-Relief gut geeignet.

Eine geeignete Strahlungsquelle zur Erzeugung der benötigten Schwerionen ist das Zyklotron, da es die Erzeugung von Schwerionen mit hoher Stromdichte und definierter Ionenenergie, die über mehrere Größenordnungen variiert werden kann, erlaubt. Zur Gewährleistung sehr hoher Ionenstromdichten bei vergleichsweise geringen Ionenenergien (in der Nähe des Bragg-Peaks), die insbesondere zur Herstellung von Sacklochfolien erforderlich sind, ist es sinnvoll, eine sogenannte RFQ-Quelle (radio frequency quadrupole) einzusetzen.

#### Ausführungsbeispiel 1

Ionenspurfolie als Trägerfolie einer haftfesten Schicht aus Kupfer zum Einsatz als Ausgangsmaterial für flexible Leiterplatten

Fig. 5 zeigt eine Polyesterfolie 20 (Polyethylenterephthalat, PETP) der Dicke 50  $\mu\text{m}$ , die einer Bestrahlung mit einem  $^{84}\text{Kr}^+$ (Krypton)-Ionenstrahl 21 unterzogen wird. Dazu wird das in Rollenform (Breite 50 cm) vorliegende Ausgangsmaterial über ein Rollensystem aus 5 Rollen durch den Ionenstrahl 21 geführt. Das symmetrisch aufgebaute Rollensystem enthält eine Entnahmerolle 22 mit der Polyesterfolie 20 und eine Aufnahmerolle 23 für die Polyesterfolie 20 nach erfolgter Bestrahlung. Dazwischen befinden sich eine erste Fixierrolle 24, eine Umlenkrolle 25 sowie eine zweite Fixierrolle 26. Der Ionenstrahl 21 überstreicht den Bereich zwischen den beiden Fixierrollen 24 und 26, wobei durch eine Blende 27 ein beliebiger Teilbereich des Ionenstrahls 21 ausgeblendet werden kann. Die Umlenkrolle 25 ist auf einer Schiene 28 parallel zur Richtung des Ionenstrahls 21 verschiebbar angeordnet und ermöglicht es dadurch, den Einfallswinkel der Ionen relativ zur Oberflächennormalen zwischen  $-70^\circ$  und  $+70^\circ$  zu variieren.

Im vorliegenden Ausführungsbeispiel ist ein Einfallswinkel von  $45^\circ$  eingestellt. Der Teilbereich, in dem sich die Umlenkrolle 25 befindet, wird dazu aus dem Ionenstrahl 21 ausgeblendet. Dadurch kommen nur zwei Strahlenbündel, denen die Einfallswinkel  $-45^\circ$  und  $+45^\circ$  zugeordnet werden können, zur Wirkung. Diese erzeugen unter den genannten Winkeln zwei Scharen latenter Ionenspuren. Die totale Bestrahlungsdichte beträgt dabei  $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Die Eintrittsenergie der Ionen beträgt 1,2 MeV/Nukleon, was zu einer mittleren Reichweite von 20  $\mu\text{m}$  führt.

Die bestrahlten Folien werden sodann bei einer Temperatur von 80°C einer 10- bis 30-minütigen Ätzung mit 3 n NaOH-Lösung unterzogen. Daraus resultiert eine Aufätzung der latenten Ionenspuren zu zylindrischen Sacklochausnehmungen mit einem Durchmesser von 1 µm und einer Länge von ca. 18-19 µm. Diese Länge ist etwas geringer als die Eindringtiefe der Ionen, da am Ende der Ionenspur der Energieübertrag auf die Polyesterfolie 20 so gering wird, daß die Spur nicht mehr ätzbar ist. Die Länge dieses nicht ätzbaren Abschnitts beträgt ca. 5-10% der Gesamtlänge der Ionenspur.

Zur Erzeugung der funktionellen Schicht wird zunächst eine Startschicht der Dicke 0,2 bis 0,4 µm, bestehend aus Kupfer, durch Sputtern (Vakuumbeschichten) aufgebracht. Die eigentliche Kupferschicht der Dicke 5 bis 140 µm wird danach galvanisch abgeschieden. Die so hergestellte kupferbeschichtete Polyesterfolie zeichnet sich durch eine hohe Haftfestigkeit der Deckschicht ( $>10$  N/cm), erzielt durch deren mechanische Verankerung in den Poren des Grundmaterials, aus. Sie ist zum Einsatz als flexible Leiterplatte mit hoher mechanischer Wechselbeanspruchung gut geeignet.

#### Ausführungsbeispiel 2

Ionenspurfolie als Trägerfolie einer beidseitigen Kupferschicht hoher Haftfestigkeit zur Substitution von Kupferfolien

In der Anordnung gemäß Fig. 5 wird eine Polykarbonatfolie 29 mit einer Dicke von 75 µm einer Bestrahlung mit  $^{40}\text{Ar}^+$  (Argon)-Ionen 21



unterzogen. Dazu wird das in Rollenform (Breite 50 cm) vorliegende Ausgangsmaterial über das Rollensystem 24, 25 und 26 gemäß Fig. 5 geführt.

Im Ausführungsbeispiel 2 wird hierzu durch Verschieben der Umlenkrolle 25 auf die Höhe der Fixierrollen 24 und 26 ein senkrechter Einfall des Ionenstrahls 30 auf die Polykarbonatfolie 29 eingestellt, wobei die totale Bestrahlungsdichte  $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  beträgt. Die Eintrittsenergie der Ionen wird auf 5,4 MeV/Nukleon eingestellt, was zu einer mittleren Reichweite von 80  $\mu\text{m}$  führt, so daß die Folie 29 vollständig durchdrungen wird und eine latente Ionenspur entsteht, die auf ihrer gesamten Länge ätzbar ist.

In Vorbereitung der Ätzung wird die Oberfläche der bestrahlten Folie 29 durch beidseitige Einwirkung von UV-Licht sensibilisiert. Danach wird die Folie 29 bei einer Temperatur von 60°C einer 20- bis 40-minütigen Ätzung mit 4 n NaOH-Lösung unterzogen, wodurch die latenten Ionenspuren zu zylindrischen Kanälen mit einem Durchmesser von 1  $\mu\text{m}$  aufgeätzt werden, die die Folie 29 senkrecht durchdringen. Daraus resultiert eine Porosität von 8 %.

Zur Erzeugung der funktionellen Schicht wird die Folie 29 zunächst beidseitig mit einer Lösung benetzt, die Palladium-Komplexe enthält, welche eine Startschicht auf der Oberfläche und in den durchgehenden Kanälen formieren. Durch stromlose Abscheidung wird dann auf der Oberfläche der Folie 29 und an den Wänden der in die Folie 29 eingeätzten Kanäle mit einem Durchmesser von 1  $\mu\text{m}$  eine Kupferschicht mit einer Dicke von 200-300 nm aufgebracht. Im Zentrum dieser Kanäle

verbleiben somit zylindrische Hohlräume mit einem Durchmesser von 400-600 nm, die noch nicht mit Kupfer ausgefüllt sind. Bei der anschließenden galvanischen Abscheidung wird eine kompakte Kupferschicht auf die Folie 29 aufgebracht, deren Dicke zwischen 5 und 100  $\mu\text{m}$  variierbar ist, wobei auch die verbliebenen freien Hohlräume der Kanäle vollständig mit kompaktem Kupfer ausgefüllt werden. Die so hergestellte, beidseitig mit Kupfer beschichtete, Polykarbonatfolie 29 zeichnet sich durch eine hohe Haftfestigkeit der Deckschichten, erzielt durch deren mechanische Verankerung in den Kanälen der Folie 29, aus. Die erreichte Haftfestigkeit ist hierbei größer als 10 N/cm. Die beschichtete Folie 29 ist als Ersatz für Kupferfolien verwendbar.

### Ausführungsbeispiel 3

Ionenspurfolie mit hoher spezifischer Oberfläche als Träger einer Aluminiumbeschichtung

Eine Polyesterfolie 20 (Polyethylenterephthalat, PETP) der Dicke 23  $\mu\text{m}$  wird einer Bestrahlung mit  $^{40}\text{Ar}^+$ -Ionen 21 unterzogen. Dazu wird das in Rollenform (Breite 50 cm) vorliegende Ausgangsmaterial über das in Anwendungsbeispiel 1 beschriebene Rollensystem geführt.

Im vorliegenden Fall wird der Einfallswinkel auf  $\pm 30^\circ$  eingestellt, d. h., die Bestrahlung erfolgt nacheinander unter den Winkeln  $+30^\circ$  und  $-30^\circ$  relativ zur Oberflächennormale der Folie 20, wobei die totale Bestrahlungsdichte  $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  beträgt. Die Eintrittsenergie der Ionen

wird auf 0,11 MeV/Nukleon eingestellt, woraus latente Ionenspuren resultieren, deren effektive (ätzbare) Länge ca. 7  $\mu\text{m}$  beträgt.

Die Oberfläche der bestrahlten Folie wird sodann bei einer Temperatur von 90°C einer 6-8-minütigen Ätzung mit 5 n NaOH-Lösung unterzogen, wodurch die latenten Ionenspuren zu kegelförmigen Sacklöchern mit einer Tiefe von ca. 7  $\mu\text{m}$ , resultierend aus der o. g. effektiven Länge, aufgeätzt werden. Der Durchmesser der (aufgrund des steilen Einschußwinkels) nahezu kreisförmigen Ausnehmungsöffnungen an der Oberfläche beträgt dabei 1,9-2,1  $\mu\text{m}$ , was einer Fläche von ca.  $3 \mu\text{m}^2 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$  entspricht. Die durch Ausnehmungen bedeckte Gesamtfläche, die durch das Produkt aus Ausnehmungsfläche und totaler Bestrahlungsdichte gegeben ist, beträgt damit ca. 1,5  $\text{cm}^2$  je Flächeneinheit von 1  $\text{cm}^2$ , entspricht folglich einem theoretischen Flächenanteil von ca. 150 %. Der Ätzprozeß wird hier also solange fortgesetzt, bis die durch Ausnehmungen bedeckte Fläche die zur Verfügung stehende Fläche rechnerisch um etwa 50 % übersteigt. Dieser Prozeß wird als Überätzung bezeichnet und ist durch eine starke gegenseitige Überlappung/Überschneidung der Ausnehmungen gekennzeichnet. Im Ergebnis dieser Formierung entsteht eine Folie mit einer stark zerklüfteten, hochgebirgsartigen Oberfläche und einem ausgeprägten Tiefenrelief. Ein typisches Beispiel zeigt Fig. 4d. Die Folie weist eine extrem hohe spezifische Oberfläche auf. Ihre mechanische Stabilität bleibt erhalten, da die Dicke des formierten Bereichs nur etwa ein Drittel ihrer Gesamtdicke ausmacht.

Die so formierte Folie wird bei einem Arbeitsdruck von  $\leq 5 \cdot 10^{-2}$  mbar mit Aluminium bedampft. Die zum Erreichen einer bestimmten Schichtdicke erforderliche Dauer der Bedampfung muß experimentell ermittelt werden. Im Gegensatz zu herkömmlichen Al-beschichteten Folien wird die so abgeschiedene Al-Schicht nicht nur adhäsiv an das Substrat gebunden, sondern zusätzlich mechanisch in den Ausnehmungen desselben verankert.

Viele praktische Anwendungen solcher Al-beschichteter Polymerfolien erfordern eine nachfolgende Oxidation der Oberfläche, wobei mechanische Spannungen im Schichtsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_x\text{O}_y$ -Al-Polymer entstehen. ( $\text{Al}_x\text{O}_y$  bezeichnet dabei eine nichtstöchiometrische Übergangsschicht zwischen dem Metall und dem Oxid, die durch eine kontinuierliche Änderung des Sauerstoffgehalts gekennzeichnet ist.) Das System Oxid-Übergangsschicht-Metall ist sehr haftfest, jedoch werden die mechanischen Spannungen auf den Verbund Metall-Polymer übertragen. Das führt bei herkömmlichen Folien zu einem Abblättern der Schicht vom Substrat (Polymer). Aufgrund der hier realisierten mechanischen Verankerung wird die Haftfestigkeit der Schicht so stark gesteigert, daß ein Abblättern infolge der Oberflächenoxidation vermieden wird. Gleichmaßen wird die Biegefestigkeit der beschichteten Folie verbessert, so daß sie zu einer Rolle mit sehr geringem inneren Krümmungsradius gewickelt werden kann.

Derartige Al-bedampfte und an der Oberfläche oxidierte Folien sind als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Elektrolytkondensatoren einsetzbar.

Alle in der Beschreibung, in den nachfolgenden Ansprüchen und in den Zeichnungen dargestellten Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebiger Form miteinander erfindungswesentlich sein.

## Bezugszahlenliste

- 1 Bragg-Peak
- 2 zweites Maximum durch „nuclear stopping“
- 3 Profil eines stumpfen Ätzkegels
- 4 Profil eines rechtwinkligen Ätzkegels
- 5 Profil der Verbindung zweier rechtwinkliger Ätzkegel zu einem Doppelkegel
- 6 Profil eines spitzen Ätzkegels
- 7 Profil der Verbindung zweier spitzer Ätzkegel zu einem Doppelkegel
- 8 Profil eines durchgehenden Kanals mit einseitiger kegelförmiger Erweiterung
- 9 Profil eines zylindrischen Ätzkegels (Ätzkanals)
- 10 Profil eines zylindrischen Sackloches
- 11-19 verschiedenartige Ausnehmungsprofile mit flaschenförmigen Erweiterungen
- 20 Polyesterfolie
- 21  $^{84}\text{Kr}^+$ -Ionenstrahl
- 22 Entnahmerolle
- 23 Aufnahmerolle
- 24 erste Fixierrolle
- 25 Umlenkrolle
- 26 zweite Fixierrolle
- 27 Blende
- 28 Schiene

29 Polykarbonatfolie, Folie

30  $^{40}\text{Ar}^+$ -Ionenstrahl

Verfahren zur Bearbeitung von Trägerfolien durch Bestrahlen mit  
Schwerionen

Ansprüche:

1. Verfahren zur Bearbeitung von Trägerfolien odgl. aus Kunststoff oder Polymer durch Beschießen mit Schwerionen und anschließend Ätzen der Ionenspuren zur Erzielung von Ausnehmungen in der Folie, dadurch gekennzeichnet,



daß auf der Folie odgl. eine Funktionsschicht als Leiterbahn odgl. aufgebracht wird und  
daß beim Aufbringen Materialteile der Funktionsschicht in die Ausnehmungen greifen, so daß die Funktionsschicht in der Folie verankert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Form und Tiefe der Ausnehmungen durch die Bestrahlungs- und Ätzbedingungen bestimmt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen die Folie odgl. nicht durchdringen.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht passiv oder funktionell ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verankerung durch Eingreifen von Materialteilen der Funktionsschicht in die Ausnehmungen der Folie erzielt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen in der Trägerfolie hintergreifbar ausgebildet sind um die Haftfestigkeit der aufgetragenen Schicht zu erhöhen.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Haftvermittler zwischen Folie und Schicht vorgesehen wird, um die Haftfestigkeit zu erhöhen.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die örtliche Verteilung der in die Folie eingebrachten Energie durch Wahl der Eintrittsenergie der Schwerionen, bezogen auf den Bragg-Peak, bestimmt wird, und damit die Spurätzrate entlang der Ionenspur eingestellt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Form der Ausnehmungen durch Einstellung des Verhältnisses der Spurätzrate zur Materialätzrate erzielt wird, nämlich durch Änderung des pH-Wertes, der Temperatur, der Konzentration und/oder der Zusammensetzung des Ätzmittels.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Ätzbedingungen während des Ätzens geändert werden.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenspur vor der Ätzung sensibilisiert wird durch UV-Licht, Sauerstoff und/oder Dimethylformamid (DMF).
12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Variation von Spurätzrate zu Materialätzrate die Form der Ausnehmungen zwischen stumpfem Kegel und Zylinder, der die ganze Trägerfolie durchzieht, eingestellt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Änderung des Verhältnisses von Spurätzrate zu Materialätzrate flaschenförmig erweiterte Ausnehmungen herstellbar sind.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Ionenbeschuß mehrmals, mit verschiedener Energie, verschiedenen Ionen und/oder verschiedenen Einschußeinrichtungen durchgeführt wird und dadurch nahezu jedes beliebiges Oberflächen-Tiefen-Relief erzeugbar ist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der an der Oberfläche der Trägerfolie gemessene Durchmesser der Ausnehmungen zwischen 20 nm und mehreren Mikrometern und die durch den Ionenstrom bestimmte Flächendichte der Ausnehmungen zwischen  $10^5$  und  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup> variierbar sind.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß Ausnehmungen unterschiedlicher Größe, Form, Orientierung und/oder Flächendichte in der Trägerfolie sich derart überlagernd erzeugt werden, dass sich ein Oberflächen-Tiefen-Relief ergibt, welches die erforderliche Haftfestigkeit und Funktionalität der auf die Trägerfolie aufzubringenden Schicht gewährleistet.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Bedingungen des Restrahleins und Ätzens

der Trägerfolie so gewählt werden, dass sich auf der Trägerfolie ein Oberflächen-Tiefen-Relief zwischen den Grenzfällen einer nahezu ungestörten Oberfläche mit geringer Dichte der Ausnehmungen und einer stark zerklüfteten Oberfläche mit einer großen Dichte sich überlagernder, unterschiedlicher Ausnehmungen ergibt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß in der Trägerfolie mit stark zerklüfteter Oberflächenstruktur zur Verbesserung ihrer mechanischen Stabilität kegelförmige Ausnehmungen mit einem großen (stumpfen) Öffnungswinkel erzeugt werden.
19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bearbeitete Trägerfolie anschließend nach dem physical vapour deposition (PVD) Verfahren, insbesondere Plasma- oder Sputterverfahren, dem chemical vapour deposition (CVD) Verfahren und/oder dem Verfahren der stromlosen und/oder galvanischen Abscheidung beschichtet wird.
20. Folie odgl. aus Kunststoff oder Polymer, die als Träger einer Funktionsschicht (Leiterbahn odgl.) dient, welche auf der Folie angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Funktionsschicht und Folie eine mechanische Verankerung vorhanden ist.
21. Folie nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht aus Metall besteht.

22. Folie nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht aus Nichtmetall besteht.
23. Folie nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht leitend ist.
24. Folie nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht halbleitend ist.
25. Folie nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht nichtleitend ist.
26. Folie nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus Polymeren besteht.
27. Folie nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus Polyethylenterephthalat (PETP) besteht.
28. Folie nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus Polyimid besteht.
29. Folie nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus Polykarbonat besteht.
30. Folie nach Anspruch 20 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus Polypropylen besteht.

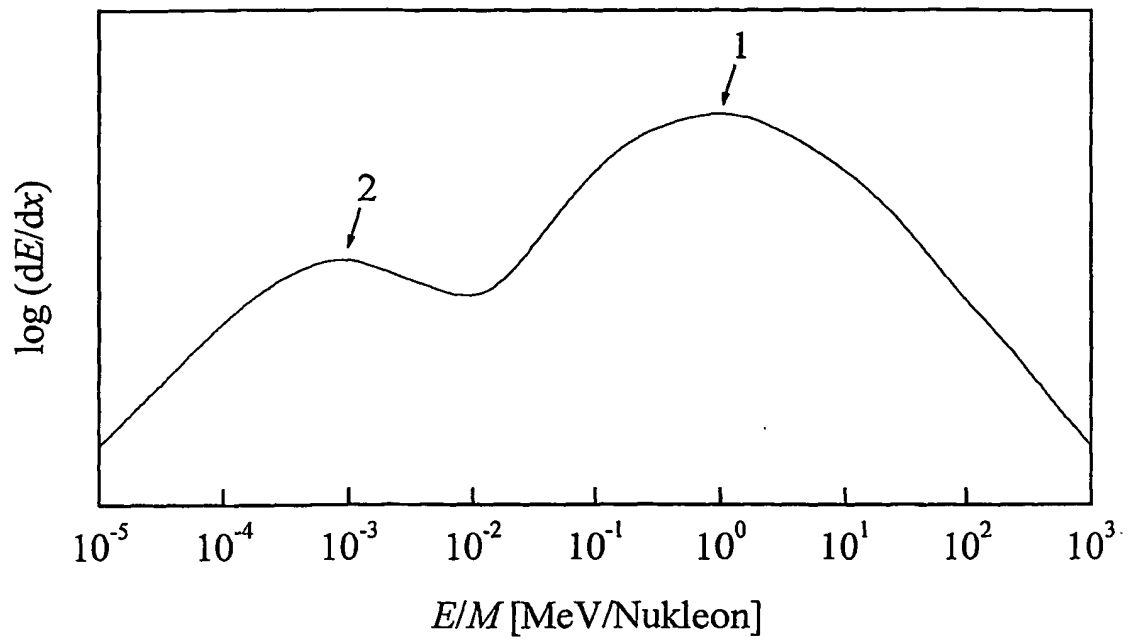


Fig. 1

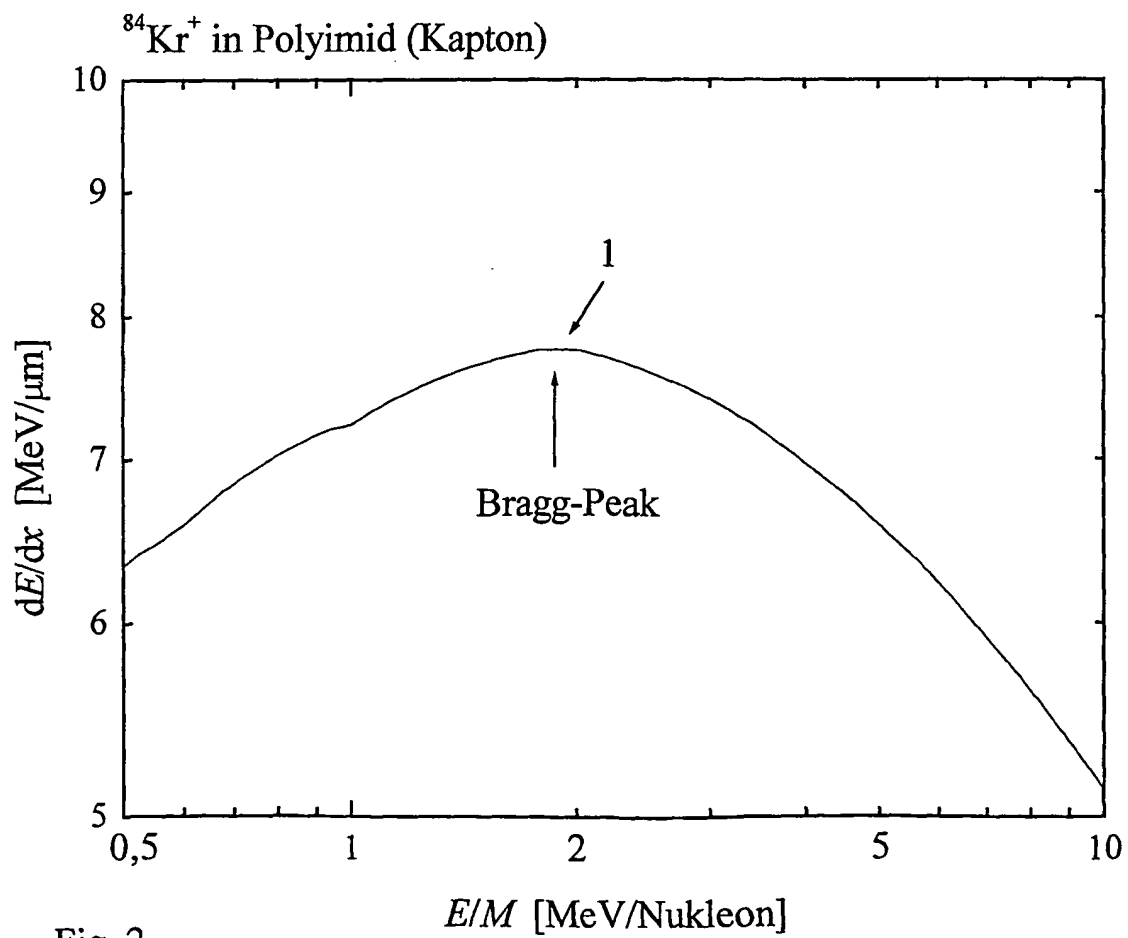


Fig. 2

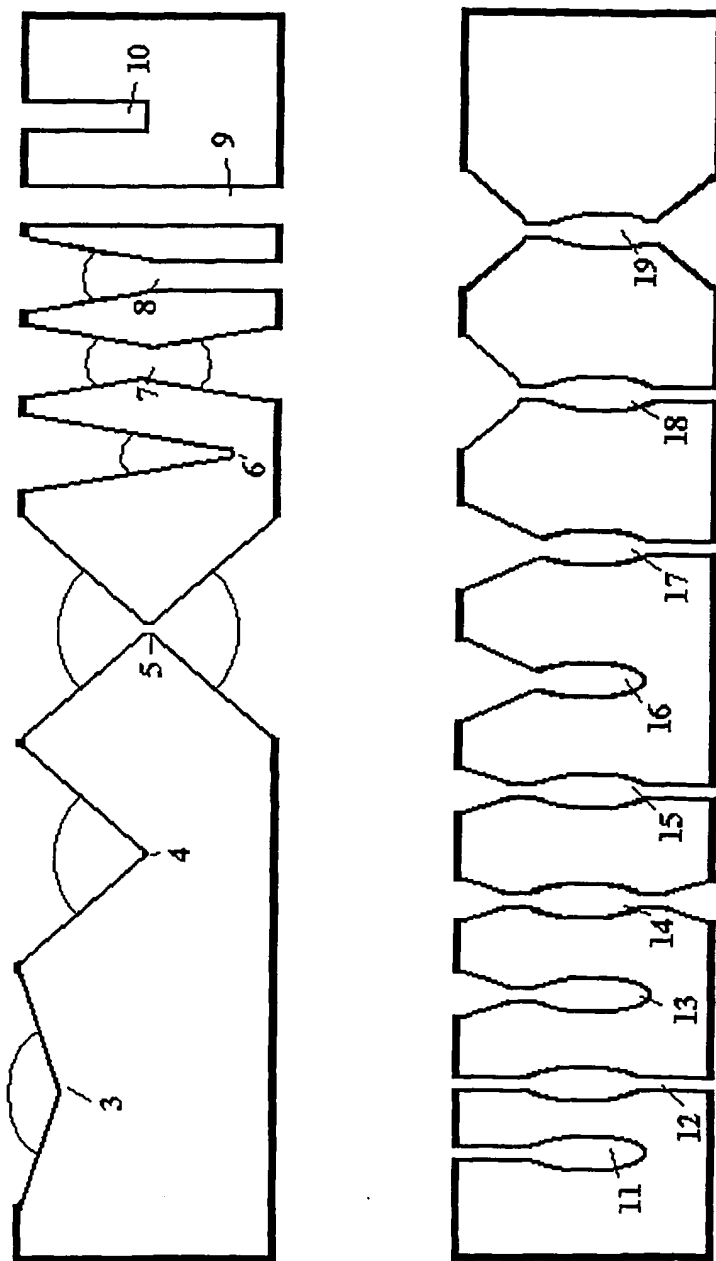
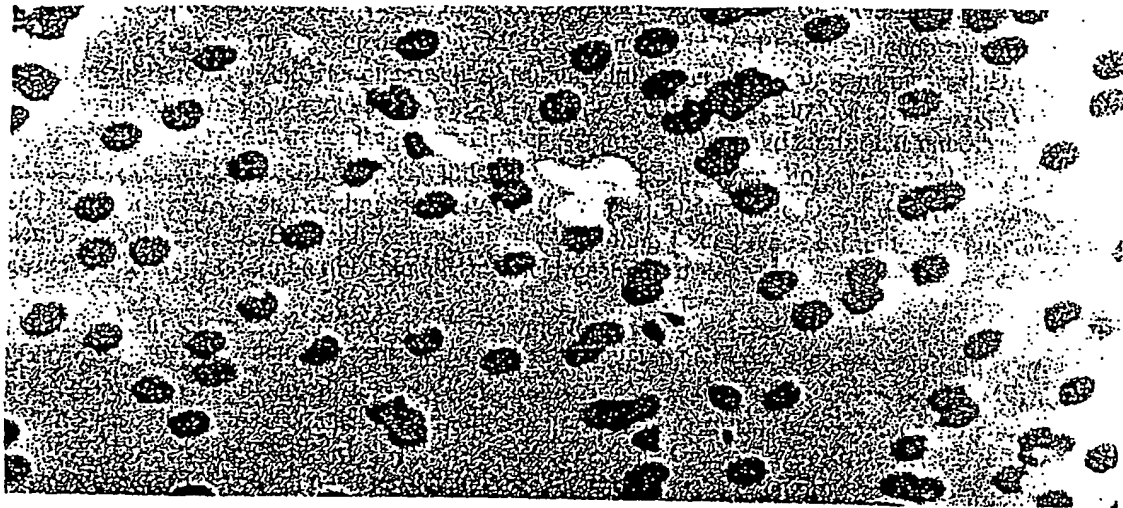
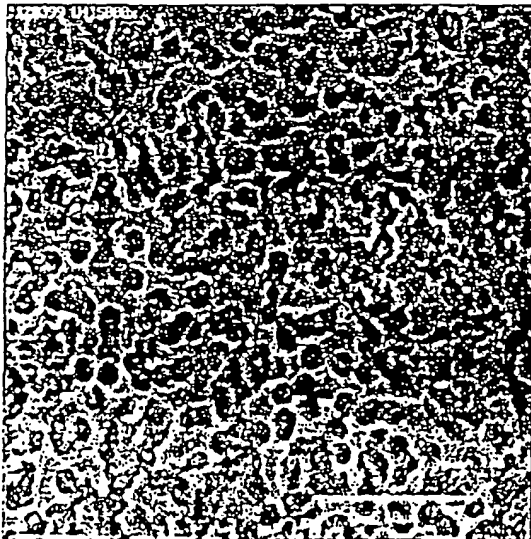


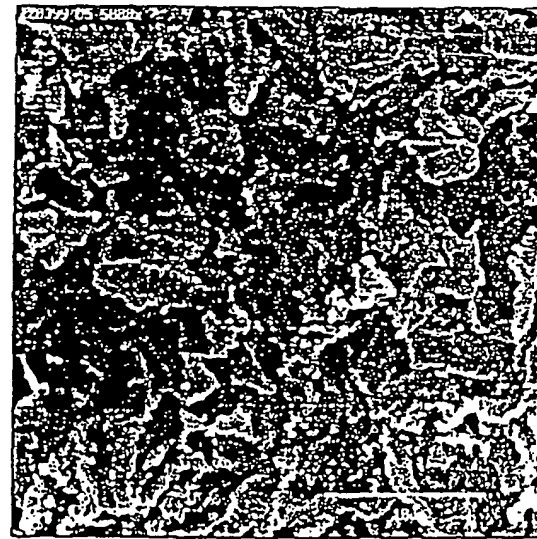
Fig. 3



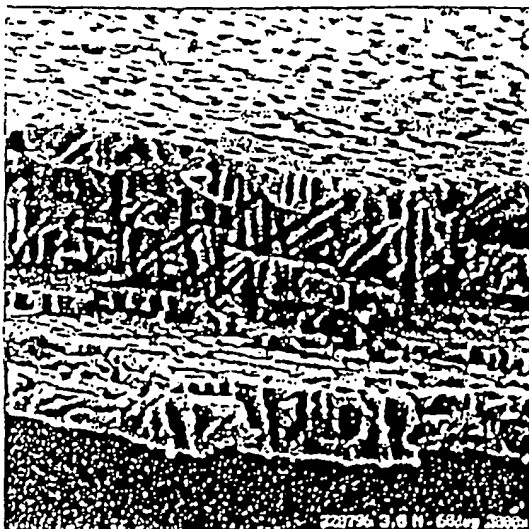
a



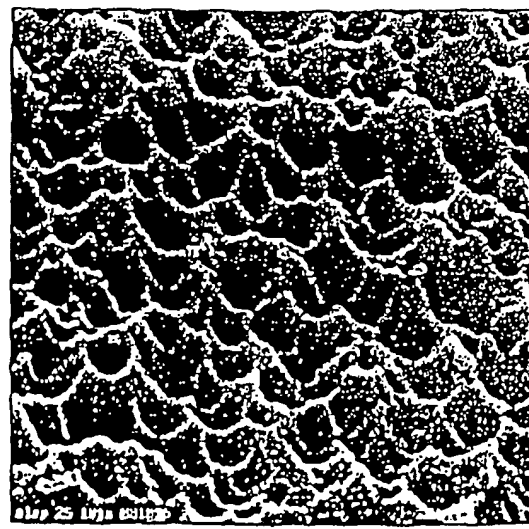
b



c



e



d

Fig. 4



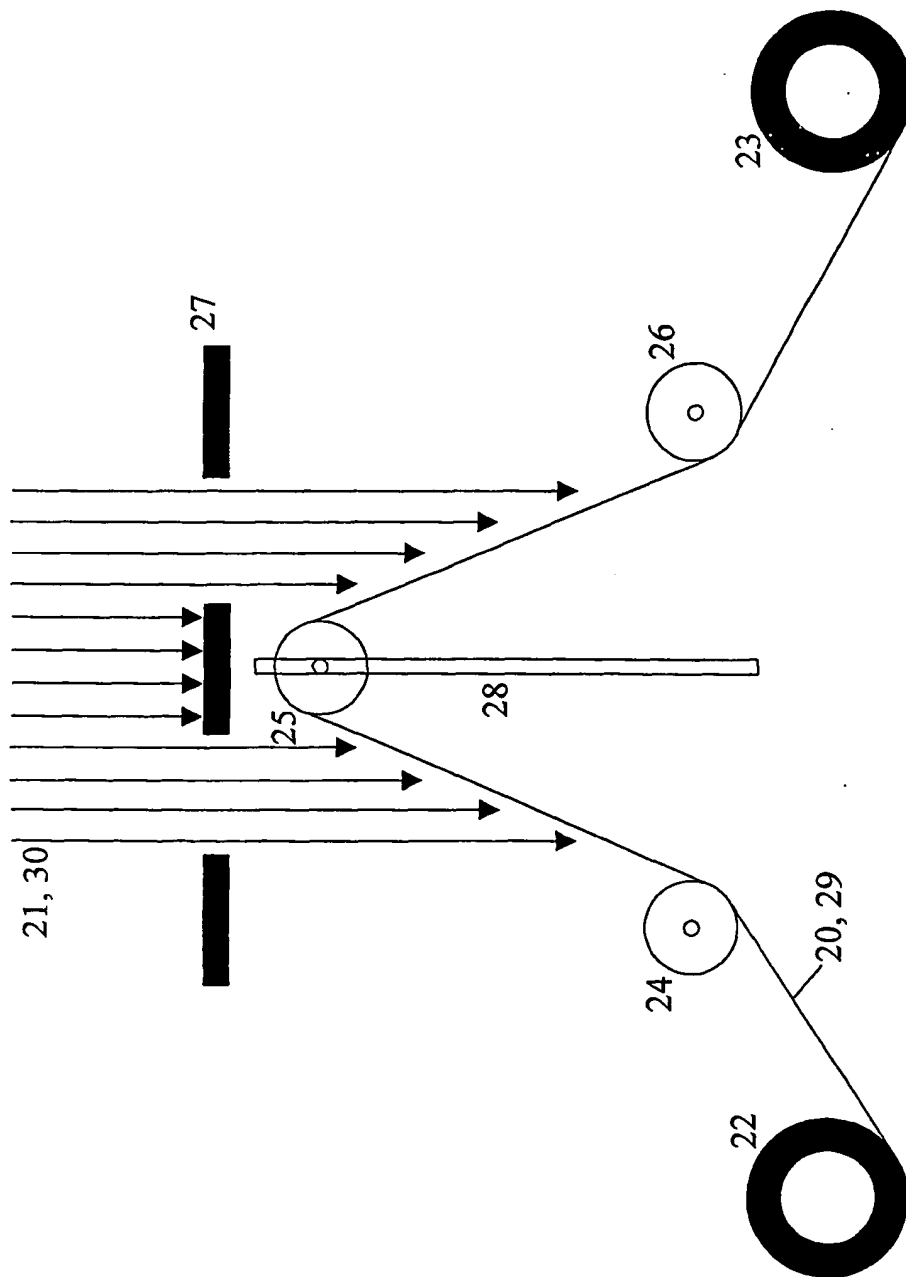


Fig. 5

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C14/02 C23C18/22 H05K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G03F C23C H05K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 29 16 006 A (SCHOELLER ELEKTRONIK) 13 November 1980 (1980-11-13) page 5, line 16 -page 7, line 16 ---	1-6, 8, 9, 19-30
X	DE 29 51 287 A (SCHWERTIONENFORSCH GMBH) 2 July 1981 (1981-07-02) page 8, column 3 -column 8; claim 1 --- -/--	1, 2, 4, 5, 8, 9, 12, 19-24, 26

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 2002

Date of mailing of the international search report

11/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patterson, A

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>BAGLIN J E E: "INTERFACE TAILORING FOR ADHESION USING ION BEAMS" NUCLEAR INSTRUMENTS &amp; METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. B39, no. 1 - 4 INDEX, 2 March 1989 (1989-03-02), pages 764-768, XP000111163 ISSN: 0168-583X page 767, left-hand column, line 3; figures 2A,3A</p> <p>-----</p>	20,21, 23,26

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2916006	A	13-11-1980	DE 2916006 A1	13-11-1980
			AT 366106 B	10-03-1982
			AT 212180 A	15-07-1981
			BE 882843 A1	17-10-1980
			CA 1134776 A1	02-11-1982
			FR 2454449 A1	14-11-1980
			GB 2048958 A , B	17-12-1980
			IE 49533 B1	16-10-1985
			JP 56022331 A	02-03-1981
			NL 8001511 A	22-10-1980
			SE 8002938 A	21-10-1980
			US 4364792 A	21-12-1982
DE 2951287	A	02-07-1981	DE 2951287 A1	02-07-1981
			US 4338164 A	06-07-1982

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C23C14/02 C23C18/22 H05K3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 G03F C23C H05K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 29 16 006 A (SCHOELLER ELEKTRONIK) 13. November 1980 (1980-11-13) Seite 5, Zeile 16 -Seite 7, Zeile 16	1-6, 8, 9, 19-30
X	DE 29 51 287 A (SCHWERIONENFORSCH GMBH) 2. Juli 1981 (1981-07-02)  Seite 8, Spalte 3 -Spalte 8; Anspruch 1  --- -/--	1, 2, 4, 5, 8, 9, 12, 19-24, 26

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist; einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. April 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/04/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Patterson, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>BAGLIN J E E: "INTERFACE TAILORING FOR ADHESION USING ION BEAMS" NUCLEAR INSTRUMENTS &amp; METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. B39, Nr. 1 - 4 INDEX, 2. März 1989 (1989-03-02), Seiten 764-768, XP000111163 ISSN: 0168-583X Seite 767, linke Spalte, Zeile 3; Abbildungen 2A,3A</p> <p>-----</p>	20,21, 23,26

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2916006 A	13-11-1980	DE 2916006 A1	13-11-1980
		AT 366106 B	10-03-1982
		AT 212180 A	15-07-1981
		BE 882843 A1	17-10-1980
		CA 1134776 A1	02-11-1982
		FR 2454449 A1	14-11-1980
		GB 2048958 A , B	17-12-1980
		IE 49533 B1	16-10-1985
		JP 56022331 A	02-03-1981
		NL 8001511 A	22-10-1980
		SE 8002938 A	21-10-1980
		US 4364792 A	21-12-1982
DE 2951287 A	02-07-1981	DE 2951287 A1	02-07-1981
		US 4338164 A	06-07-1982